

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 195 31 084 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 07 D 251/18

C 07 D 413/04

C 07 D 417/14

A 01 N 43/68

// C 07 D 521/00

(71) Anmelder:

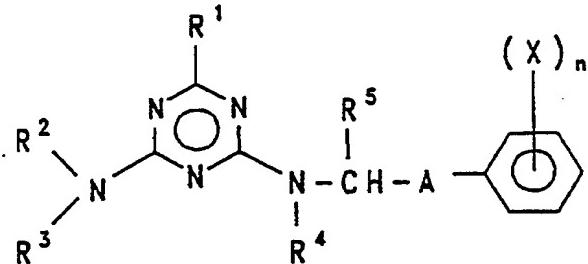
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

(72) Erfinder:

Giencke, Wolfgang, Dr., 65719 Hofheim, DE; Minn,
Klemens, Dr., 65795 Hattersheim, DE; Willms,
Lothar, Dr., 65719 Hofheim, DE; Bieringer, Hermann,
Dr., 65817 Eppstein, DE; Bauer, Klaus, Dr., 63456
Hanau, DE; Rosinger, Christopher, Dr., 65719
Hofheim, DE

(54) 2,4-Diamino-1,3,5-triazine, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbicide und Pflanzenwachstumsregulatoren

(57) Verbindungen der Formel (I) und deren Salze,



(I)

worin

R¹ ggf. substituiertes (C₁-C₈)Alkyl oder ggf. substituiertes Phenyl ist,

A ein ggf. substituiertes Kohlenwasserstoffdiradikal ist und R², R³, R⁴, R⁵, X und n wie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Herbicide und Pflanzenwachstumsregulatoren. Die Verbindungen (I) lassen sich nach Verfahren gemäß Anspruch 6 über zum Teil neue Zwischenprodukte, z. B. der Formel (IV) nach Anspruch 10, herstellen.

DE 195 31 084 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 195 31 084 A 1

Beschreibung

2,4-Diamino-1,3,5-triazine, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren.

5 Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren, insbesondere der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Es ist bekannt, daß in 6-Stellung substituierte 2-Amino-4-(phenoxyalkyl-amino)-1,3,5-triazine herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften besitzen; vgl. WO 94/24086, EP-A 509544, EP-A 492,615. Weiterhin sind bereits 2-Amino-4-[arylamino- oder (hetero)arylalkyl-amino]-6-haloalkyl-1,3,5-triazine mit herbizider Wirkung bekannt; vgl. US-A 3,816,419, WO 90/09378, WO 88/02368.

10 Die bekannten Wirkstoffe mit einer 4-[(Hetero)arylalkyl-amino]-gruppe enthalten dabei als "Alkyl" jeweils eine Methylenbrücke, welche gegebenenfalls noch verzweigt substituiert ist.

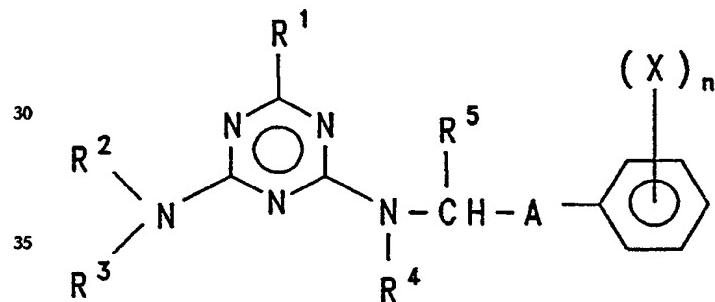
Die bekannten Wirkstoffe weisen bei ihrer Anwendung teilweise Nachteile auf, sei es unzureichende herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen, zu geringes Spektrum der Schadpflanzen, das mit einem Wirkstoff bekämpft 15 werden kann, oder zu geringe Selektivität in Nutzpflanzenkulturen. Andere Wirkstoffe lassen sich wegen schwer zugänglicher Vorprodukte und Reagenzien im industriellen Maßstab nicht wirtschaftlich herstellen oder besitzen nur unzureichende chemische Stabilitäten.

Aufgabe der Erfahrung ist es, alternative Wirkstoffe vom Typ der 2,4-Diamino-1,3,5-Triazine bereitzustellen, die als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren eingesetzt werden können.

20 In der Deutschen Patentanmeldung Nr. 1 95 22 137.0 werden unter anderen Herbizide des genannten Typs vorgeschlagen, die in 6-Stellung am Triazinring einen gegebenenfalls substituierten Cycloalkylrest oder einen Heterocyclycus mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthalten und in 4-Stellung einen Phenylalkylrest mit einer linearen Propylenbrücke aufweisen, die gegebenenfalls noch verzweigt substituiert ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfahrung sind Verbindungen der Formel (I) und deren Salze,

25



40

45 worin

R¹ (C₁—C₆)Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, (C₂—C₄)Alkenyl, (C₂—C₄)Alkinyl, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei der Ring unsubstituiert oder substituiert ist,

50 substituiert ist,

R² und R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino oder Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder

55 Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, oder einen Heterocyclrest, Heterocyclyloxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Acylrest oder

60 R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 4 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom die gegebenenfalls weiteren Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S ausgewählt sind und der Rest unsubstituiert oder substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, oder einen Heterocyclrest, Heterocyclyloxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Acylrest,

65 R⁵ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder einen Rest der Formel —B¹—Y¹, wobei B¹ und Y¹ wie unten definiert sind,

A Alkylenrest mit 1 bis 5 linear verknüpften C-Atomen oder Alkenylen oder Alkinylen mit jeweils 2 bis 5 linear

verknüpften C-Atomen, wobei jeder der drei letztgenannten Diradikale unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato und einen Rest der Formel $-B^2-Y^2$ substituiert ist,

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, (C₁—C₆)Alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₁—C₆)Alkoxy, (C₂—C₆)Alkenyloxy, (C₂—C₆)Alkinyloxy, [(C₁—C₄)Alkyl]-carbonyl, [(C₁—C₄)Alkoxy]-carbonyl oder [(C₁—C₄)Alkylthio]-carbonyl, wobei die kohlenwasserstoffhaltigen Teile in den letztgenannten 9 Resten unsubstituiert oder substituiert sind, oder einen Rest der Formel $B^\circ-R^\circ$,

wobei B[°] wie unten definiert und R[°] einen aromatischen, gesättigten oder teilgesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, wobei der cyclische Rest substituiert oder unsubstituiert ist, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen ankondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2 oder 3,

B¹, B¹, B² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S(O)_p-$, $-S(O)_p-O-$, $-O-S(O)_p-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-NR'-$, $-O-NR'-$, $-NR'-O-$, $-NR'-CO-$, $-CO-NR'$, wobei p = 0, 1 oder 2 ist und R' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen oder Alkanoyl mit 1 bis 6 C-Atomen ist,

Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander H oder einen acyclischen Kohlenwasserstoffrest beispielsweise jeweils mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 10 C-Atomen, oder einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, oder einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 9 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,

bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) können durch Anlagerung einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure, wie beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃, aber auch Oxalsäure oder Sulfonsäuren an eine basische Gruppe, wie z. B. Amino oder Alkylamino, Salze bilden. Geeignete Substituenten, die in deprotonierter Form, wie z. B. Sulfonsäuren oder Carbonsäuren, vorliegen, können innere Salze mit ihrerseits protonierbaren Gruppen, wie Aminogruppen bilden. Salze können ebenfalls dadurch gebildet werden, daß bei geeigneten Substituenten, wie z. B. Sulfonsäuren oder Carbonsäuren, der Wasserstoff durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit vorzugsweise 3—8 C-Atomen, z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Halogens bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. Monohaloalkyl (= Monohalogenalkyl), Perhaloalkyl, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; vorzugsweise bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffrest in einem Kohlenwasserstoffoxyrest.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocyclyl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroeinheiten im Ring, d. h. Heteroatome oder Ringglieder, welche auch substituierte Heteroatome einschließen, vorzugsweise aus der Gruppe N, O, S, SO, SO₂; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und enthält 1, 2 oder 3 Heteroeinheiten. Der heterocyclische Rest kann z. B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z. B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in

verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z. B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl oder Heteroaryl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl bedeuten; im Begriff "substituierte Reste" wie substituiertes Alkyl etc. sind als Substituenten zusätzlich zu den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische und aromatische Reste, wie gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Phenyl, Phenoxy etc. eingeschlossen. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C_1-C_4)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C_1-C_4)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C_1-C_4)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C_1-C_4)Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkyreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C_1-C_4)Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Halogenalkyl, (C_1-C_4)Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, z. B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder den Rest von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäure, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie [(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl, Phenylcarbonyl, Alkyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren. Dabei können die Reste jeweils im Alkyl- oder Phenylteil noch weiter substituiert sein, beispielsweise im Alkylteil durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Phenyl und Phenoxy; Beispiele für Substituenten im Phenylteil sind die bereits weiter oben allgemein für substituiertes Phenyl erwähnten Substituenten.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren, die von Formel (I) umfaßt sind, und deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Vor allem aus den Gründen der höheren herbiziden Wirkung, besseren Selektivität und/oder besseren Herstellbarkeit sind erfundungsgemäße Verbindungen der genannten Formel (I) oder deren Salze von besonderem Interesse, worin

R^1 (C_1-C_4)Alkyl,
das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, (C_1-C_4)Alkylsulfonyl, Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl und (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, Amino, Mono- und Di-[(C_1-C_4) alkyl]amino, (C_1-C_4)Alkanoyl amino, Benzoylamino, Nitro, Cyano, [(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C_1-C_4) alkyl]aminocarbonyl und (C_1-C_4)Alkylsulfonyl substituiert ist, und Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei der Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl und Oxo substituiert ist,

R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino oder Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen oder einen Heterocyclylrest, Heterocycloloxyrest oder Heterocyclylamino rest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, (C_2-C_4)Alkenyl, (C_2-C_4)Alkinyl, (C_2-C_4)Alkenyloxy, (C_2-C_4)Alkinyloxy, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, [(C_1-C_4)Alkoxy]-carbonyl, [(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C_1-C_4) alkyl]-aminocarbonyl, (C_1-C_4)Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)Haloalkylsulfinyl, (C_1-C_4)Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch (C_1-C_4)Alkyl und (C_1-C_4)Haloalkyl substituiert ist, oder einen Acylrest oder

R^2 und R^3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6

Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N, O und S ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen oder einen Heterocyclrest, Heterocyclyloxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₂—C₄)Alkenyl, (C₂—C₄)Alkinyl, (C₂—C₄)Alkenyloxy, (C₂—C₄)Alkinyloxy, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, [(C₁—C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₄)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkyl]-aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfinyl und, im Falle cyclischer Reste, auch (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl substituiert ist, oder einen Acylrest,

R⁵ Wasserstoff, Halogen oder einen Rest der Formel —B¹—Y¹, wobei B¹ und Y¹ wie unten definiert sind,

A einen divalenten Rest der Formel A¹, A² oder A³

-CR⁶R⁷-

-CR⁸R⁹-CR¹⁰R¹¹-

-CR¹²=CR¹³-

(A¹)

(A²)

(A³)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder einen Rest der Formel —B²—Y²,

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, (C₁—C₆)Alkyl, (C₁—C₆)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylcarbonyl, (C₁—C₄)Alkyloxy carbonyl oder (C₁—C₄)Alkylthiocarbonyl, wobei die letztgenannten fünf Reste unsubstituiert oder durch Halogen oder (C₁—C₄)Alkoxy substituiert sind, einen Rest der Formel —B⁰—R⁰, wobei B⁰ wie unten definiert und R⁰ (C₃—C₆)Cycloalkyl, (C₃—C₆)Cycloalkenyl oder Phenyl bedeutet, wobei jeder der letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Haloalkyl und (C₁—C₄)Alkoxy substituiert ist, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen an kondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

n 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2 oder 3,

B⁰, B¹, B² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel

—O—, —S—, —CO—, —O—CO—, —CO—O—, —NR'—, —NR'—CO— oder —CO—NR'—, wobei R' H oder (C₁—C₄)Alkyl ist,

Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander H oder einen acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 6 C-Atomen oder einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 9 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₂—C₄)Alkenyl, (C₂—C₄)Alkinyl, (C₂—C₄)Alkenyloxy, (C₂—C₄)Alkinyloxy, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, [(C₁—C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₄)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkyl]-aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfinyl und, im Falle cyclischer Reste, auch (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl substituiert ist,

Von besonderem Interesse sind weiterhin erfundungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin

R¹ (C₁—C₄)Alkyl,

das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio und Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, Nitro, Cyano, [(C₁—C₂)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₂)alkyl]-aminocarbonyl und (C₁—C₄)Alkylsulfonyl substituiert ist,

substituiert ist,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl, Cyano-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino, Halo-(C₁—C₄)alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, Halo-(C₁—C₄)alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, Halo-(C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, Halo-(C₂—C₆)alkinyl, (C₁—C₄)Alkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkylamino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Heterocycl-(C₁—C₄)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei Reste, aus der Gruppe (C₁—C₄)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Heterocycl, Heterocyclamino, Heterocyclxy, Heterocyclthio, oder einen der letztgenannten 16 Reste, der im acyclischen Teil oder, vorzugsweise, im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy, Formyl, (C₁—C₄)Al-

kyl-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocyclyl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthält, oder R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroring-atom aus der Gruppe N, O und S ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl und Oxo substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Formyl, (C_1-C_4)Alkyl, Cyano-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkylamino, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Hydroxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, Halo(C_1-C_4)alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, Halo-(C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, Halo-(C_2-C_6)alkinyl, (C_1-C_4)Alkylamino-(C_1-C_4)alkyl, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl, (C_3-C_9)Heterocyclyl-(C_1-C_4)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei Reste, aus der Gruppe (C_1-C_4)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkylamino-carbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C_1-C_4)Alkylamino-carbonyl, Phenoxy-(C_1-C_4)alkyl, Phenyl-(C_1-C_4)alkyl, Heterocyclyl, Heterocyclylamino, Heterocycloxy, Heterocyclthio, oder einen der letztgenannten 16 Reste, der im acyclischen Teil oder, vorzugsweise, im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, Formyl, (C_1-C_4)Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocyclyl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthält,

R⁵ Wasserstoff, Halogen oder (C_1-C_4)Alkyl,
A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_8)Alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl, (C_3-C_9)Cycloalkenyl, Phenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, Amino, Mono- und Di-[(C_1-C_4)alkyl]amino, (C_1-C_4)Alkanoylamino, Benzoylamino, Nitro, Cyano, [(C_1-C_4)Alkyl]carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C_1-C_4)alkyl]aminocarbonyl, (C_1-C_4)Alkylsulfonyl und, im Fall cyclischer Reste, auch (C_1-C_4)Alkyl und (C_1-C_4)Haloalkyl substituiert ist,

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Formyl, Carboxy, Cyano, Thiocyanato, (C_1-C_4)Alkyl, Cyano-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylamino, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Hydroxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, Halo(C_1-C_4)alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkylthio, Halo-(C_1-C_4)alkylthio, (C_2-C_6)Alkenyl, Halo-(C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, Halo-(C_2-C_6)alkinyl, (C_1-C_4)Alkylamino-(C_1-C_4)alkyl, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl, Heterocyclyl-(C_1-C_4)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste, vorzugsweise bis zu drei Reste, aus der Gruppe (C_1-C_4)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkylamino-carbonyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C_1-C_4)Alkylamino-carbonyl, Phenoxy-(C_1-C_4)alkyl, Phenyl-(C_1-C_4)alkyl, Heterocyclyl, Heterocyclamino, Heterocycloxy, Heterocyclthio oder einen der letztgenannten 16 Reste, der im acyclischen Teil oder, vorzugsweise, im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, Formyl, (C_1-C_4)Alkyl-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl, (C_1-C_4)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocyclyl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthält, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen ankondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl und Oxo substituiert ist,

bedeuten.

Von besonderem Interesse sind weiterhin erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin

R¹ (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkyl oder Benzyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, (C_1-C_4)Alkylamino-(C_1-C_4)alkyl, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino-(C_1-C_4)alkyl oder Phenyl, Phenyl-(C_1-C_4)alkyl oder Phenoxy-carbonyl oder einen der letztgenannten drei Reste, der im Phenylteil bis zu dreifach durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy und (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl substituiert ist, oder

R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroring-atom aus der Gruppe N und O ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl und Oxo substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Formyl, (C_1-C_4)Alkyl, Di-[(C_1-C_4)alkyl]-amino, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, (C_1-C_4)Dialkylamino-(C_1-C_4)alkyl, Phenyl, Phenoxy-(C_1-C_4)alkyl, Phenyl-(C_1-C_4)alkyl, Phenoxy-carbonyl, Phenylamino-carbonyl oder einen der letztgenannten fünf Reste, der im Phenylteil einfache bis dreifach durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy und (C_1-C_4)Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

R⁵ Wasserstoff oder (C_1-C_4)Alkyl,

A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder (C₁—C₄)Alkyl, (X)_n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, (C₁—C₄)Alkyl oder (C₁—C₄)Alkoxy bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und deren Salze sind solche, worin R¹ (C₁—C₄)Alkyl oder (C₁—C₄)Haloalkyl, vorzugsweise —CH₃, —CH₂F, —CHF₂, —CF₃, —CH₂Cl, —CHCl₂, —CCl₃, —CH₂Br, —CHBr₂, —CH₂CH₃, —CH₂CH₂F, —CF₂CHF₂, —CH₂CH₂Cl, —CH₂CH₂Br —CH(CH₃)₂, —CF(CH₃)₂, —C(CH₃)₂Cl, —CH₂CH₂CH₂F und —CH₂CH₂CH₂Cl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl oder (C₁—C₄)Alkyl oder R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 4 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N und O ausgewählt ist,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁—C₄)Alkyl, R⁵ H oder (C₁—C₄)Alkyl, vorzugsweise H, CH₃, C₂H₅, n- oder i-C₃H₇, n-Butyl, insbesondere CH₃,

A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₄)Alkyl, (X)_n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, (C₁—C₄)Alkyl oder (C₁—C₄)Alkoxy bedeuten.

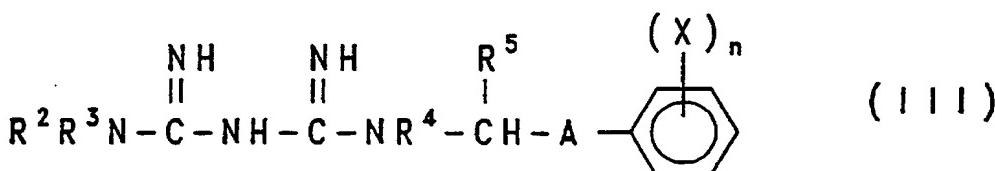
Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, die ein oder mehrere der Merkmale aus den obengenannten bevorzugten Verbindungen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel (II),

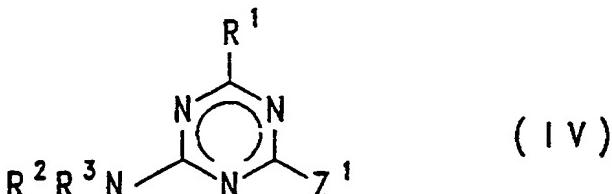
R¹ — Fu (II)

worin Fu eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe Carbonsäureester, Carbonsäureorthoester, Carbonsäurechlorid, Carbonsäureamid, Carbonsäureanhydrid und Trichlormethyl bedeutet, mit einem Biguanid der Formel (III) oder einem Säureadditionssalz hiervon

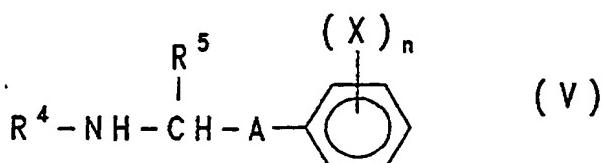


umsetzt oder

b) eine Verbindung der Formel (IV),



worin Z¹ einen austauschfähigen Rest oder eine Abgangsgruppe, z. B. Chlor, Trichlormethyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl und unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl-(C₁—C₄)alkylsulfonyl oder (C₁—C₄)Alkylphenylsulfonyl, bedeutet, mit einem geeigneten Amin der Formel (V) oder einem Säureadditionssalz hiervon



umsetzt,

wobei in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, A und X sowie n wie in Formel (I)

definiert sind.

- Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (II) und (III) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid (DMF), Methanol und Ethanol, bei Temperaturen zwischen -10°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittel, vorzugsweise bei 20°C bis 60°C ; falls Säureadditionssalze der Formel (III) verwendet werden, setzt man diese in der Regel mit Hilfe einer Base *in situ* frei. Als Basen bzw. basische Katalysatoren eignen sich Alkalihydroxide, Alkalihydride, Alkalicarbonate, Alkalialkoholate, Erdalkalihydroxide, Erdalkalihydride, Erdalkalcarbonate oder organische Basen wie Triethylamin oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Die jeweilige Base wird dabei beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Moläquivalenten bezogen auf die Verbindung der Formel (III) eingesetzt. Die Verbindung der Formel (II) kann im Verhältnis zur Verbindung der Formel (III) beispielsweise äquimolar oder mit bis zu 2 Moläquivalenten Überschuß eingesetzt werden. Grundsätzlich sind die entsprechenden Verfahren in der Literatur bekannt (vergleiche: Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A.R. Katritzky, C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol.3; Part 2B; ISBN 0-08-030703-5, S.290).
- Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (IV) und (V) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. THF, Dioxan, Acetonitril, DMF, Methanol und Ethanol, bei Temperaturen zwischen -10°C und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, vorzugsweise bei 20°C bis 60°C , wobei die Verbindung (V), falls als Säureadditionssalz eingesetzt, gegebenenfalls *in situ* mit einer Base freigesetzt wird. Als Basen bzw. basische Katalysatoren eignen sich Alkalihydroxide, Alkalihydride, Alkalicarbonate, Alkalialkoholate, Erdalkalihydroxide, Erdalkalihydride, Erdalkalcarbonate oder organische Basen wie Triethylamin oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Die jeweilige Base wird dabei in der Regel im Bereich von 1 bis 3 Moläquivalenten bezogen auf die Verbindung der Formel (IV) eingesetzt, die Verbindung der Formel (IV) kann beispielsweise äquimolar zur Verbindung der Formel (V) oder mit bis zu 2 Moläquivalenten Überschuß eingesetzt werden. Grundsätzlich sind die entsprechenden Verfahren aus der Literatur bekannt (vgl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A.R. Katritzky, C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol.3; Part 2B; ISBN 0-08-030703-5, S.482).
- Die Edukte der Formeln (II), (III), (IV) und (V) sind entweder kommerziell erhältlich oder können nach oder analog literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen können beispielsweise auch nach einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt werden.
- Die Verbindung der Formel (IV), oder eine direkte Vorstufe davon, lässt sich beispielsweise wie folgt herstellen:

1. Durch Reaktion einer Verbindung der Formel (II) mit einem Amidino-thioharnstoff-Derivat der Formel (VI),

35

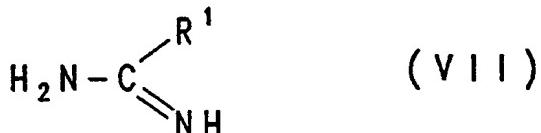


40

worin Z^2 (C_1-C_4)-Alkyl oder Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet und R^2 und R^3 wie in Formel (I) definiert sind, werden Verbindungen der Formel (IV) erhalten, in denen $\text{Z}^1 = -\text{S}\text{Z}^2$ bedeutet.

2. Durch Umsetzung eines Amidins der Formel (VII) oder eines Säureadditionssalzes davon,

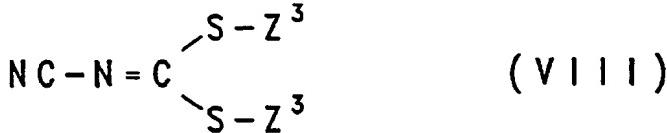
45



50

worin R^1 wie in Formel (I) definiert ist, mit einem N-Cyanodithioiminocarbonat der Formel (VIII),

55

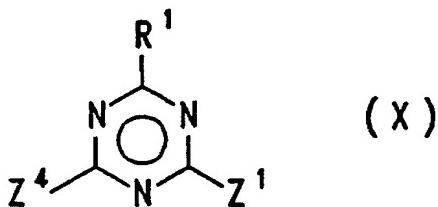


60

worin Z^3 (C_1-C_4)-Alkyl oder Phenyl- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet, werden Verbindungen der Formel (IV) erhalten, worin $\text{Z}^1 = -\text{S}-\text{Z}^3$ bedeutet.

3. Durch Umsetzung eines Alkali-dicyanamids mit einem Carbonsäurederivat der genannten Formel (II) werden Verbindungen der Formel (IV) erhalten, worin $\text{Z}^1 = \text{NH}_2$ bedeutet.

4. Durch Umsetzung von Trichloracetonitril mit einem Nitril der Formel (IX),
worin R^1 wie in Formel (I) definiert ist, werden zunächst Verbindungen der Formel (X),



5

10

worin Z^1 und Z^4 jeweils CCl_3 bedeuten, erhalten, welche durch nachfolgende Umsetzung mit Verbindungen der Formel HNR^2R^3 (R^2 und R^3 wie in Formel (I)), zu Verbindungen der Formel (IV), worin $Z^1 = CCl_3$ bedeutet, führen.

15

20

Die Umsetzung der Carbonsäurederivate der Formel (II) mit den Amidinothioharnstoff-Derivaten der Formel (VI) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, THF, Dioxan, Acetonitril, DMF, Methanol, Ethanol, bei Temperaturen von $-10^\circ C$ bis zum Siedepunkt des Lösungsmittel, vorzugsweise bei $0^\circ C$ bis $20^\circ C$. Die Umsetzung kann aber auch in Wasser oder in wäßrigen Lösungsmittelgemischen mit einem oder mehreren der obengenannten organischen Lösungsmitteln erfolgen. Falls (VI) als Säureadditionssalz eingesetzt wird, kann es gegebenenfalls in situ mit einer Base freigesetzt werden. Als Basen bzw. basische Katalysatoren eignen sich Alkalihydroxide, Alkalihydride, Alkalicarbonate, Alkalialkoholate, Erdalkalihydroxide, Erdalkalihydride, Erdalkalicarbonate oder organische Basen wie Triethylamin oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Die jeweilige Base wird dabei z. B. im Bereich von 1 bis 3 Moläquivalenten bezogen auf die Verbindung der Formel (VI) eingesetzt. Verbindungen der Formel (II) und (VI) können beispielsweise äquimolar oder mit bis zu 2 Moläquivalenten Überschuß an Verbindung der Formel (II) eingesetzt werden. Grundsätzlich sind die entsprechenden Verfahren literaturbekannt (vergl.: H. Eilingsfeld, H. Scheuermann, Chem. Ber.; 1967, 100, 1874), die entsprechenden Zwischenprodukte der Formel (IV) sind neu.

25

Die Umsetzung der Amidine der Formel (VII) mit den N-Cyanodithioiminocarbonaten der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise basenkatalysiert in einem inertem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Acetonitril, DMF, Dimethylacetamid (DMA), N-Methylpyrrolidon (NMP), Methanol und Ethanol, bei Temperaturen von $-10^\circ C$ bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise bei $20^\circ C$ bis $80^\circ C$. Falls (VII) als Säureadditionssalz eingesetzt wird, kann es gegebenenfalls in situ mit einer Base freigesetzt werden. Als Basen bzw. basische Katalysatoren eignen sich Alkalihydroxide, Alkalihydride, Alkalicarbonate, Alkalialkoholate, Erdalkalihydroxide, Erdalkalihydride, Erdalkalicarbonate oder organische Basen wie Triethylamin oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Die jeweilige Base wird dabei z. B. im Bereich von 1 bis 3 Moläquivalenten bezogen auf die Verbindung der Formel (VIII) eingesetzt, Verbindungen der Formel (VII) und (VIII) können in der Regel äquimolar oder mit 2 Moläquivalenten Überschuß an Verbindung der Formel (II) eingesetzt werden. Grundsätzlich sind die entsprechenden Verfahren literaturbekannt (vergl.: T.A. Riley, W.J. Henney, N.K. Dalley, B.E. Wilson, R.K. Robins; J. Heterocyclic Chem.; 1986, 23 (6), 1706—1714), die entsprechenden Zwischenprodukte der Formel (IV) sind neu.

30

35

40

Die Herstellung von Zwischenprodukten der Formel (X) mit $Z^1 = \text{Chlor}$ kann durch Reaktion von Alkali-dicyanamid mit einem Carbonsäurederivat der Formel (II), wobei dann Fu bevorzugt die funktionelle Gruppe Carbonsäurechlorid oder Carbonsäureamid bedeutet, erfolgen. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten erfolgt beispielsweise säurekatalysiert in einem inertem organischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol, Chlorbenzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen $-10^\circ C$ und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise bei $20^\circ C$ bis $80^\circ C$, wobei die entstehenden Intermediate in situ mit einem geeigneten Chlorierungsreagenz wie beispielsweise Phosphoroxychlorid chloriert werden können. Geeignete Säuren sind z. B. Halogenwasserstoffsäuren, wie HCl , oder auch Lewis-Säuren, wie z. B. $AlCl_3$ oder BF_3 (vergl. US-A 5095113, DuPont).

45

Die Herstellung von Zwischenprodukten der Formel (X) mit $Z^1, Z^4 = \text{Trihalogenmethyl}$ kann durch Reaktion der entsprechenden Trihalogenessigsäurenitrile mit einem Carbonsäurenitril der Formel (IX) erfolgen. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten erfolgt beispielsweise säurekatalysiert in einem inertem organischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol, Chlorbenzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen $-40^\circ C$ und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise bei $-10^\circ C$ bis $30^\circ C$. Geeignete Säuren sind z. B. Halogenwasserstoffsäuren wie HCl oder auch Lewis-Säuren wie z. B. $AlCl_3$ oder BF_3 (vergl. EP-A 130939, Ciba Geigy).

50

55

Zwischenprodukte der Formel (IV), worin $Z^1 = (C_1-C_4)\text{Alkymercaptopo}$ oder unsubstituiertes Phenyl-(C_1-C_4)-alkymercaptopo ist, können in einem inertem organischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol, Chlorbenzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen oder anderen bei Temperaturen zwischen $-40^\circ C$ und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise bei $20^\circ C$ bis $80^\circ C$, mit einem geeigneten Chlorierungsreagenz wie z. B. elementarem Chlor oder Phosphoroxychlorid zu reaktionsfähigeren Chlortriazinen der Formel (IV), worin $Z^1 = Cl$ ist, überführt werden (vergl. J.K. Chakrabarti, D.E. Tupper; Tetrahedron 1975, 31(16), 1879—1882).

60

Zwischenprodukte der Formel (IV), wobei $Z^1 = (C_1-C_4)\text{Alkymercaptopo}$ oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl-(C_1-C_4)-alkymercaptopo oder (C_1-C_4)-Alkyl-phenylthio ist, können in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen, Essigsäure, Wasser, Alkoholen, Aceton oder Mischungen hiervon bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und dem Siedepunkt des Lösungsmittels, vorzugsweise von $20^\circ C$ bis $80^\circ C$, mit einem geeigneten Oxidationssreagenz wie z. B. m-Chlorperbenzoësäure, Wasserstoffperoxid, Kalium-peroxomonosulfat oxidiert werden (vergl.: T.A. Riley, W.J. Henney, N.K. Dalley, B.E. Wilson, R.K. Robins; J.

65

Heterocyclic Chem.; 1986, 23 (6), 1706 – 1714).

Zur Herstellung der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel (I) kommen folgende Säuren in Frage: Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, weiterhin Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- oder bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren wie Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure oder Milchsäure, sowie Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure oder 1,5-Naphtalindisulfonsäure. Die Säureadditionsverbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach den üblichen Salzbildungsmethoden, z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie z. B. Methanol, Aceton, Methylenechlorid oder Benzin und Hinzufügen der Säure bei Temperaturen von 0 bis 100°C erhalten werden und in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inertem organischen Lösemittel gereinigt werden.

Die Basenadditionssalze der Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise in inertem polarem Lösungsmittel wie z. B. Wasser, Methanol oder Aceton bei Temperaturen von 0 bis 100°C hergestellt. Geeignete Basen zur Herstellung der erfundungsgemäßen Salze sind beispielsweise Alkalicarbonate, wie Kaliumcarbonat, Alkali- und Erdalkalihydroxide, z. B. NaOH oder KOH, Alkali- und Erdalkalihydride, z. B. NaH, Alkali- und Erdalkoholate, z. B. Natriummethanolat, Kalium-tert.Butylat, oder Ammoniak oder Ethanolamin.

Mit den in den vorstehenden Verfahrensvarianten bezeichneten "inerten Lösungsmitteln" sind jeweils Lösungsmittel gemeint, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen inert sind, jedoch nicht unter beliebigen Reaktionsbedingungen inert sein müssen.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, im folgenden zusammen als (erfundungsgemäße) Verbindungen der Formel (I) bezeichnet, weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden.

Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfundungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z. B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf Seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z. B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Unkräuter wie z. B. Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfundungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft.

Werden die erfundungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich die erfundungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Darüberhinaus weisen die erfundungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltstoffen und zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentrataten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate

(WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calzium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxetylhydrosorbitanester wie z. B. Polyoxyethylhydrosorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd, London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8—57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81—96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101—103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungshilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie in z. B. aus Weed Research 26, 441 – 445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 10th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1994 und dort zitierte Literatur beschrieben sind. Als literaturbekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (1) kombiniert werden können, sind z. B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

5 acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d. h. $\text{III} 1-[5-[2\text{-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophe-}$
 nylyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn;
 10 amidosulfuron; amitrol; AMS, d. h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947);
 aziprotryn; barban; BAS 516 H, d. h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfure-
 sate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron;
 15 bialaphos; bifenoxy; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; bunnafos; busoxinone;
 butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafestrole (CH-900); carbetamide; cafentra-
 zone (ICI-A0051); CDAA, d. h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d. h. Diethylthiocarbaminsäure-
 2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlomesuron (ICI-A0051); chlorbromuron;
 chlorbufam; chlorfenac; chlorfluorecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron;
 chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; cletho-
 dim; clodinafop und dessen Esterderivate (z. B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim;
 20 clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop
 und dessen Esterderivate (z. B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalap-
 pon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie
 25 diclofop-methyl; diethylt; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn;
 dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetsulfuron, dinitramine; dinoseb; dinot-
 erb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eginazine-ethyl; EL 77, d. h. 5-Cyano-1-(1,1-di-
 methyl-ethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethafluralin; ethametsulfuron-
 methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d. h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-
 30 5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z. B. Ethylester, HN-252); et-
 obenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z. B. fenoxaprop-P-ethyl
 und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und fluazifop-P und
 35 deren Ester, z. B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl; fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und
 dessen Ester (z. B. Pentlyester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen;
 fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr; flurtamone; fomesafen;
 fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z. B. Methylester,
 NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazametha-
 benz-methyl; imazapyr; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; imazethamethapyr; imazethapyr; imazo-
 sulfuron; ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapryfop; karbutilate; lactofen;
 40 lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron;
 metham; methazole; methoxyphenone; methyldynron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron;
 metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide;
 monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; MT 128, d. h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-me-
 thyl-N-phenyl-3-pyridazinamin, MT 5950, d. h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; na-
 45 proanilide; napropamide; naptalam; NC310, d. h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol; neburon;
 nicosulfuron; nipyraplophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen, norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl
 (RP 020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmediph-
 am; picloram; piperophos; pirbuticarb; pirifeno pbuth; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyzazine; prodi-
 50 amine; profluralin; proglazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaqizafop und dessen
 Ester; propazine; prophan; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005);
 prynachlor; pyrazolinate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyri thiobac (KIH-2031); pyro-
 xofop und dessen Ester (z. B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofop und dessen Esterderivate, quiza-
 55 lofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z. B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renridu-
 ron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d. h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-
 2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d. h. 2-[7-[2-Chlor-4-(trifluor-me-
 thyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propanäsäure und -methylester; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazu-
 60 ron; sulfometuronmethyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb;
 terbuchlor; terbumeton; terbutylazine; terbutryn; TFH 450, d. h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sul-
 fonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thienylchlor (NSK-850); thiazafluron; thizopyr (Mon-13200); thidiazimin
 (SN-24085); thifensulfuron-methyl; thiobencarb; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide;
 tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z. B. Methylester, DPX-
 65 66O37); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d. h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]-1H-tetrazol;
 UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-
 8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußersten Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwan-

ken, z. B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

A. Chemische Beispiele

5

Beispiel A1

2-Amino-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-6-(1-phenyl-3-butylamino)-1,3,5-triazin (siehe Tabelle 1, Beispiel 55)

Zu 6,7 g (0,025 mol) 2-Biguanidino-2-(1-phenylbutan) in 50 ml Methanol und 7 g gemahlenem Molekularsieb 10
3Å fügt man eine Lösung aus 1,2 g (0,05 mol) Natrium und 100 ml Methanol hergestellte Methanolatlösung. Danach gibt man 7,2 g (0,045 mol) 1,1,2,2-Tetrafluorpropansäure-methylester hinzu und röhrt 2 Stunden bei 25°C und dann 4 Stunden bei 65°C. Die Reaktionsmischung wird filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Es wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Nach Reinigung mit Säulenchromatographie 15
(Laufmittel: Essigsäureethylester) erhält man 6,95 g (81% d.Th.) 2-Amino-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-6-(1-phenyl-3-butylamino)-1,3,5-triazin.

Beispiel A2

20

2-Amino-4-isopropyl-6-[1-(4-fluorphenyl)-3-butylamino]-1,3,5-triazin (siehe Tabelle 1, Beispiel 2)

2,6 g (0,015 mol) 2-Amino-4-chlor-6-isopropyl-1,3,5-triazin und 2,1 g (0,015 mol) K₂CO₃ werden in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man 2,5 g (0,015 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-3-butylamino, gelöst in 20 ml Acetonitril, hinzu. Anschließend läßt man 3 Stunden am Rückfluß kochen. Danach werden die festen 25 Bestandteile abgesaugt und das Filtrat einrotiert. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Essigsäureethylester) gereinigt. Ausbeute: 4,1 g (90% d.Th.).

Die in der Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen erhält man gemäß oder analog zu den vorstehenden Beispielen A1 und A2. In der Tabelle bedeuten:

30

Nr. = Beispiel oder Beispielnummer

Phys. Daten = Charakteristische physikalische Daten der Verbindung

Me = Methyl

Et = Ethyl

35

Pr = Propyl

i-Pr = Isopropyl

t-Bu = tertiar-Butyl

Ph = Phenyl

(X)_n = Position und Art des Substituenten am Phenylring (Position 1 = Bindung zu A); "—" = kein Substituent am Phenylring (n = 0)

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Verbindungen der Formel (I)

5

10

15

20

25

30

35

40

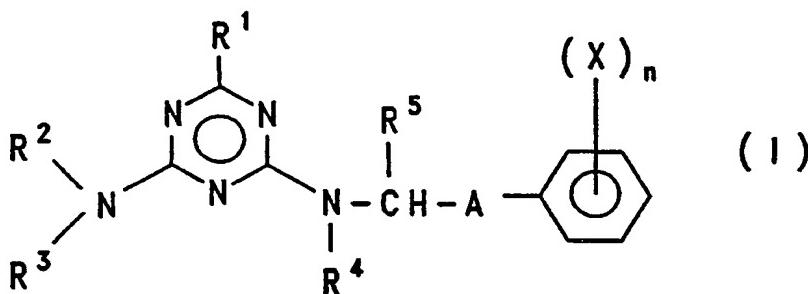
45

50

55

60

65



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	A	(X) _n	Phys. Daten
1	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	NMR, siehe Ende Tabelle
2	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-F	NMR, siehe Ende Tabelle
3	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-Cl	NMR, siehe Ende Tabelle
4	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	NMR, siehe Ende Tabelle
5	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-(t-Bu)	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	A	(X) _n	Phys. Daten
6	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-J	
7	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,5-Me ₂	
8	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,6-Cl ₂	
9	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,4,6-Me ₃	
10	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	
11	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Me	
12	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-CF ₃	
13	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Br	
14	i-Pr	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-Me	
15	t-Bu	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
16	Me	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,4,5-Me ₃	
17	Et	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
18	CH ₂ CH ₂ F	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,4,6-Me ₃	
19	CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-Me	
20	CH ₂ CH ₂ Br	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-Cl	
21	C(CH ₃) ₂ Cl	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-Br	
22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-J	
23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-CCl ₃	
24	CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	
25	CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	
26	CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Cl ₂	
27	CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
28	CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Br ₂	
29	CH ₂ F	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-Me	
30	CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-Cl	
31	CH ₂ Cl	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
32	CHCl ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Me	
33	CCl ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Cl	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	A	(X) _n	Phys. Daten
34	CH ₂ Br	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-J	
35	CHBr ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-J	
36	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-(i-Pr)	
37	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	NMR, siehe Ende Tabelle
38	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-F	NMR, siehe Ende Tabelle
39	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	NMR, siehe Ende Tabelle
40	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-Me	NMR, siehe Ende Tabelle
41	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-Cl	
42	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-(t-Bu)	
43	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-J	
44	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,5-Me ₂	
45	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,6-Cl ₂	
46	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,4,6-Me ₃	
47	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	
48	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Me	
49	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-CF ₃	
50	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Br	
51	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂ , 4-J	
52	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-OMe	
53	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-(OMe) ₂	
54	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-OMe	
55	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	NMR, siehe Ende Tabelle
56	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	A	(X) _n	Phys. Daten
57	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,4,5-Me ₃	5
58	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	10
59	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,5-Me ₂	15
60	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-Me	20
61	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-CF ₃	25
62	CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	30
63	CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	35
64	CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂ , 4-J	40
65	CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-OMe	45
66	CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-OEt	50
67	i-Pr	NH ₂	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-NO ₂	55
68	Me	NH ₂	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-CF ₃	60
69	CF(CH ₃) ₂	NH ₂	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-OCH ₃	65
70	CF(CH ₃) ₂	CHO	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3-OC ₂ H ₅	70
71	CF ₂ CHF ₂	CHO	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2-CN	75
72	CH ₂ CH ₂ Cl	CHO	H	H	Me	(CH ₂) ₂	4-J	80
73	CF(CH ₃) ₂	Me	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	85
74	C(CH ₃) ₂ Cl	Me	H	H	Me	(CH ₂) ₂	-	90
75	CF(CH ₃) ₂	Et	H	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	95
76	Et	Pr	H	H	Me	(CH ₂) ₂	2,6-Cl ₂	100
77	i-Pr	Me	Me	H	Me	(CH ₂) ₂	3-F	105
78	i-Pr	Et	Et	H	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	110
79	i-Pr	H	H	Me	Me	(CH ₂) ₂	-	115
80	CF(CH ₃) ₂	H	H	Me	Me	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	120
81	CF ₃	H	H	Me	Et	(CH ₂) ₂	3-Me	125
82	i-Pr	H	H	Et	H	(CH ₂) ₂	2,5-Me ₂	130
83	CF(CH ₃) ₂	H	H	Et	Me	(CH ₂) ₂	2,4-Cl ₂	135

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	A	(X) _n	Phys. Daten
84	CF ₂ CHF ₂	H	H	Br	Me	(CH ₂) ₂	3,5-F ₂	
85	CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	n-C ₄ H ₉	Me	(CH ₂) ₂	3-CF ₃	
86	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	H	(CH ₂) ₂	-	
87	i-Pr	H	H	H	H	(CH ₂) ₂	-	
88	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	H	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
89	i-Pr	H	H	H	H	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
90	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Et	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
91	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Et	(CH ₂) ₂	-	
92	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	n-Pr	(CH ₂) ₂	3,5-Me ₂	
93	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	n-Pr	(CH ₂) ₂	-	
94	i-Pr	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	-	
95	i-Pr	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	3,5-Me ₂	
96	Me	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	3,4,5-Me ₃	
97	Et	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	3,5-Me ₂	
98	Pr	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	3,5-Me ₂ , 4-J	
99	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	-	
100	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	3,5-Me ₂	
101	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	H	(CH ₂) ₃	4-(t-Bu)	
102	CH ₃	H	H	H	Me	CHMeCH ₂	3-OH	
103	C ₄ H ₉	H	H	H	Me	CHMeCH ₂	4-OH	
104	t-Bu	H	H	H	Me	CH ₂ CHMe	2-OH	
105	CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	H	Me	CH ₂ CHMe	3-OH	
106	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	CH ₂	-	
107	CF(CH ₃) ₂	H	H	H	Me	CH ₂	3,5-Me ₂	
108	CF ₂ CHF ₂	H	H	H	Me	CH ₂	4-F	
109	CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	H	H	CH ₂	4-F	

60

NMR-Daten zu einzelnen Beispielen:

Zu Beispiel 1: ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,10 (d, 3H); 1,15 (d, 6H); 1,68 (m, 1H); 1,80 (m, 1H); 2,61 (m, 1H); 4,01 (m, 1H); 7,2 (m, 5H)

65

Zu Beispiel 2: ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,09 (d, 3H); 1,15 (d, 6H); 1,65 (m, 1H); 1,79 (m, 1H); 2,63 (m, 3H); 3,96 (m, 1H); 7,05 (m, 2H); 7,22 (m, 2H)

Zu Beispiel 3: ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,13 (m, 9H); 1,74 (m, 2H); 8,55 (Septett, 1H); 2,70 (t, 2H); 4,00 (m, 1H); 7,3 (m, 4H)

Zu Beispiel 4: ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 1,22 (d, 3H); 1,26 (d, 6H); 1,79 (m, 2H); 2,29 (s, 6H); 2,60 (m, 3H); 4,01 (m, 1H);

6,78 (s, 2H); 6,82 (s, 1H)

Zu Beispiel 37: $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1,1$ (d, 3H); 1,6 (s, 3H); 1,7 (s, 3H); 2,7 (m, 3H); 7,1 (m, 3H); 7,2 (m, 3H)Zu Beispiel 38: $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1,1$ (d, 3H); 1,6 (s, 3H); 1,7 (s, 3H); 2,6 (m, 3H); 4,0 (m, 1H); 6,9 (m, 2H); 7,1 (m, 2H)Zu Beispiel 39: $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1,2$ (d, 3H); 1,6 (s, 3H); 1,7 (s, 3H); 1,8 (m, 2H); 2,6 (m, 2H); 4,1 (m, 1H); 6,8 (m, 2H); 6,9 (m, 1H) 5Zu Beispiel 40: $^1\text{H-NMR} (\text{DMSO-d}_6)$: $\delta = 1,1$ (d, 3H); 1,5 (s, 3H); 1,6 (s, 3H); 1,7 (m, 1H); 1,8 (m, 1H); 2,2 (s, 3H); 4,0 (m, 1H); 7,1 (5, 4H)Zu Beispiel 55: $^1\text{H-NMR} (\text{DMSO-d}_6)$: $\delta = 1,1$ (d, 3H); 1,7 (m, 2H); 2,6 (m, 3H); 4,0 (m, 1H); 6,7 (tt, 1H); 7,2 (m, 5H)

10

B. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt. 15
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischen Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt. 20
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator. 25
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man

75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),

10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,

30

5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,

3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und

7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als 35 Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I),

40

5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium

2 Gewichtsteile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 Gewichtsteile Wasser

45

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

C. Biologische Beispiele

50

1. Unkrautwirkung im Vorauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Plastiktöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten erfundungsgemäßen Verbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. 55

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfundungsgemäßen Verbindungen eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf. Beispielsweise zeigen die Beispiele Nr. 1, 2, 3, 4, 37, 38, 39, 40 und 55 (s. Tabelle 1) im Test sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen wie *Stellaria media*, *Lolium multiflorum*, *Matricaria inodora*, *Echinochloa crus-galli*, *Sinapis alba*, *Avena sativa*, *Cyperus esculentus* und *Cyperus iria* im Vorauflaufverfahren bei einer Aufwandmenge von 1,25 kg oder weniger 65 Aktivsubstanz pro Hektar.

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

- Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Plastiktöpfen in sandigem Lehm-
boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen.
5 Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpul-
ver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfundungsgemäßen Verbindungen werden in verschiedenen
10 Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile
gesprüht und nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen
15 Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen boni-
tiert. Die erfundungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein
breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf. Beispielsweise zeigen die Beispiele Nr. 1,
2, 3, 4, 5, 37, 38, 39, 40 und 55 (s. Tabelle 1) im Test sehr gute herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen wie Sinapis
alba, Echinochloa crus-galli, Lolium multiflorum, Stellaria media, Matricaria inodora, Cyperus esculentus, Cype-
rus iria und Avena sativa im Nachauflaufverfahren bei einer Aufwandmenge von 1,25 kg und weniger Aktivsub-
stanz pro Hektar.

3. Wirkung auf Schadpflanzen in Reis

- Verpflanzter und gesäter Reis sowie typische Reisunkräuter und -ungräser werden im Gewächshaus bis zum
20 Dreiblattstadium (Echinochloa 1,5-Blatt) unter Paddyreis-Bedingungen (Anstauhöhe des Wassers: 2 — 3 cm) in
geschlossenen Plastiktöpfen angezogen. Danach erfolgt die Behandlung mit den erfundungsgemäßen Verbindun-
gen. Hierzu werden die formulierten Wirkstoffe in Wasser suspendiert, gelöst bzw. emulgiert und mittels
25 Gießapplikation in das Anstauwasser der Testpflanzen in unterschiedlichen Dosierungen ausgebracht. Nach der
so durchgeföhrten Behandlung werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbe-
dingungen aufgestellt und während der gesamten Versuchszeit so gehalten.

Etwa drei Wochen nach der Applikation erfolgt die Auswertung mittels optischer Bonitur der Pflanzenschä-
den im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Die erfundungsgemäßen Verbindungen zeigen sehr gute herbizi-
de Wirkung gegen Schadpflanzen, die typisch für Reiskulturen sind, wie z. B. Cyperus monti, Echinochloa
crus-galli, Eleocharis acicularis und Sagittaria pygmaea.

30

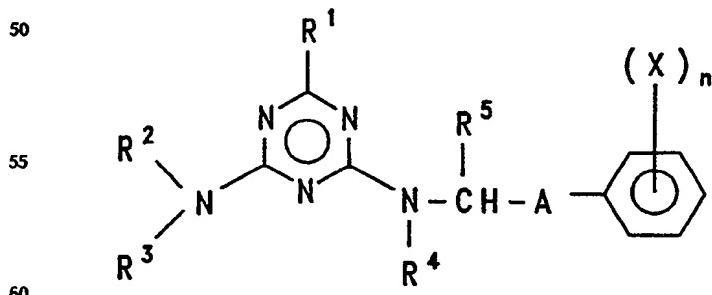
4. Kulturpflanzenverträglichkeit

- In weiteren Versuchen im Gewächshaus werden Samen einer größeren Anzahl von Kulturpflanzen und
35 Unkräutern in sandigem Lehm Boden ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Ein Teil der Töpfe wird sofort wie unter
Abschnitt 1 beschrieben behandelt, die übrigen im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte
Blätter entwickelt haben und dann wie unter Abschnitt 2 beschrieben mit den erfundungsgemäßen Substanzen
40 der Formel (I) in unterschiedlichen Dosierungen besprüht. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und
Standzeit im Gewächshaus wird mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfundungsgemäßen Verbindun-
gen zweikeimblättrige Kulturen wie z. B. Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben und Kartoffeln im Vor- und
Nachauflaufverfahren selbst bei hohen Wirkstoffdosierungen ungeschädigt lassen. Einige Substanzen schonen
daraüber hinaus aus Gramineen-Kulturen wie z. B. Gerste, Weizen, Roggen, Sorghum-Hirschen, Mais oder Reis.
Die Verbindungen der Formel (I) zeigen teilweise eine hohe Selektivität und eignen sich deshalb zur Bekämp-
fung von unerwünschten Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Kulturen.

45

Patentansprüche

1. Verhindung der Formel (I) und deren Salze,



(I)

65

worin

R¹ (C₁—C₆)Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano,
Nitro, Thiocyanato, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl,

$(C_2-C_4)Alkenyl$, $(C_2-C_4)Alkynyl$, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei der Ring unsubstituiert oder substituiert ist, substituiert,

R² und R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino oder Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen oder einen Heterocyclrest, Heterocyclxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Acylrest oder

R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 4 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom die gegebenenfalls weiteren Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S ausgewählt sind und der Rest unsubstituiert oder substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, oder einen Heterocyclrest, Heterocyclxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Acylrest,

R⁵ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder einen Rest der Formel —B¹—Y¹, wobei B¹ und Y¹ wie unten definiert sind,

A Alkylenrest mit 1 bis 5 linear verknüpften C-Atomen oder Alkenylen oder Alkinylen mit jeweils 2 bis 5 linear verknüpften C-Atomen, wobei jeder der drei letztgenannten Diradikale unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato und einen Rest der Formel —B²—Y² substituiert ist,

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, $(C_1-C_6)Alkyl$, $(C_2-C_6)Alkenyl$, $(C_2-C_6)Alkynyl$, $(C_1-C_6)Alkoxy$, $(C_2-C_6)Alkenyloxy$, $(C_2-C_6)Alkinyloxy$, $[(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl$, $[(C_1-C_4)Alkoxy]-carbonyl$ oder $[(C_1-C_4)Alkylthio]-carbonyl$, wobei die kohlenwasserstoffhaltigen Teile in den letztgenannten 9 Resten unsubstituiert oder substituiert sind, oder einen Rest der Formel —B°—R°, wobei B° wie unten definiert und R° einen aromatischen, gesättigten oder teilgesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, wobei der cyclische Rest substituiert oder unsubstituiert ist, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen ankondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkyl$ und Oxo substituiert ist,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

B°, B¹, B² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S(O)_p—, S(O)_p—O—, —O—S(O)_p—, —CO—, —O—CO—, —CO—O—, —NR'—, —O—NR'—, —NR'—O—, —NR'—CO—, —CO—NR'—, wobei p = 0, 1 oder 2 ist und R' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen oder Alkanoyl mit 1 bis 6 C-Atomen ist,

Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander H oder einen acyclischen Kohlenwasserstoffrest beispielsweise jeweils mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 8 C-Atomen oder einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 9 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist, bedeuten.

2. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ $(C_1-C_4)Alkyl$,

das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Alkylthio$, $(C_1-C_4)Alkylsulfonyl$, Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkyl$ und $(C_1-C_4)Haloalkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Haloalkoxy$, $(C_1-C_4)Alkylthio$, Amino, Mono- und Di-[$(C_1-C_4)alkyl$]amino, $(C_1-C_4)Alkanoylamino$, Benzoylamino, Nitro, Cyano, $[(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl$, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[$(C_1-C_4)alkyl$]aminocarbonyl und $(C_1-C_4)Alkylsulfonyl$ substituiert ist, und Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei der Ring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkyl$ und Oxo substituiert ist,

R² und R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino oder Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen oder einen Heterocyclrest, Heterocyclxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Haloalkoxy$, $(C_1-C_4)Alkylthio$, $(C_2-C_4)Alkenyl$, $(C_2-C_4)Alkinyl$, $(C_2-C_4)Alkenyloxy$, $(C_2-C_4)Alkinyloxy$, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, $[(C_1-C_4)Alkoxy]-carbonyl$, $[(C_1-C_4)Alkyl]-carbonyl$, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[$(C_1-C_4)alkyl$]aminocarbonyl, $(C_1-C_4)Alkylsulfinyl$, $(C_1-C_4)Haloalkylsulfinyl$, $(C_1-C_4)Alkylsulfonyl$, $(C_1-C_4)Haloalkylsulfonyl$ und, im Falle cyclischer Reste, auch $(C_1-C_4)Alkyl$ und $(C_1-C_4)Haloalkyl$ substituiert ist,

oder einen Acylrest oder R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N, O und S ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)Alkyl$ und Oxo substituiert ist,

R⁴ Wasserstoff, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, einen acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen oder einen Heterocyclrest, Heterocyclxyrest oder Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der fünf letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₂—C₄)Alkenyl, (C₂—C₄)Alkinyl, (C₂—C₄)Alkenyloxy, (C₂—C₄)Alkinyloxy, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, [(C₁—C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₄)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkyl]-aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl substituiert ist, oder einen Acylrest,

R⁵ Wasserstoff, Halogen oder einen Rest der Formel —B¹—Y¹, wobei B¹ und Y¹ wie unten definiert sind, A einen divalenten Rest der Formel A¹, A² oder A³,

15

 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ (A¹) $-\text{CR}^8\text{R}^9\text{-CR}^{10}\text{R}^{11}-$ (A²) $-\text{CR}^{12}=\text{CR}^{13}-$ (A³)

20

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder einen Rest der Formel —B²—Y²,

25

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, (C₁—C₆)Alkyl, (C₁—C₆)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylcarbonyl, (C₁—C₄)Alkyloxycarbonyl oder (C₁—C₄)Alkylthiocarbonyl, wobei die letztgenannten fünf Reste unsubstituiert oder durch Halogen oder (C₁—C₄)Alkoxy substituiert sind, einen Rest der Formel —B³—R³, wobei B³ wie unten definiert und R³ (C₃—C₆)Cycloalkyl, (C₃—C₆)Cycloalkenyl oder Phenyl bedeutet, wobei jeder der letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Haloalkyl und (C₁—C₄)Alkoxy substituiert ist, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen ankondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclicisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

30

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

B⁰, B¹, B² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —O—CO—, —CO—O—, —NR'—, —NR'—CO— oder —CO—NR'—, wobei R' H oder (C₁—C₄)Alkyl ist,

35

Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander H oder einen acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 6 C-Atomen oder einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 9 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₂—C₄)Alkenyl, (C₂—C₄)Alkinyl, (C₂—C₄)Alkenyloxy, (C₂—C₄)Alkinyloxy, Hydroxy, Amino, Acylamino, Mono- und Dialkylamino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, [(C₁—C₄)Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₄)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkyl]-aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfinyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl substituiert ist,

45

bedeuten.

3. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ (C₁—C₄)Alkyl,
das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio und Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, Nitro, Cyano, [(C₁—C₂)Alkyl]-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₂)alkyl]-aminocarbonyl und (C₁—C₄)Alkylsulfonyl substituiert ist,

50

substituiert ist,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl, Cyano-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino, Halo-(C₁—C₄)alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, Halo-(C₁—C₄)alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₂—C₆)Alkenyloxy, (C₂—C₆)Alkinyloxy, (C₁—C₄)Alkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkylamino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Heterocyclyl-(C₁—C₄)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁—C₄)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Heterocyclyl, Heterocyclamino, Heterocyclxy, Heterocyclthio, oder einen der letztgenannten 16

60

Reste, der im acyclischen Teil oder im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy, Formyl (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocycl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und

S enthält, oder

R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N, O und S ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

5

R⁴ Wasserstoff- Amino, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl, Cyano-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino, Halo-(C₁—C₄)alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, Halo(C₁—C₄)al-koxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, Halo-(C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, Halo-(C₂—C₆)alkinyl, (C₁—C₄)Alkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)alkyl, (C₃—C₉)Cycloal-kylamino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Heterocycl-(C₁—C₄)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁—C₄)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C₁—C₄)Al-kylamino-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Heterocycl-amino, Hete-

10

rocyloxy, Heterocycl-thio, oder einen letztgenannten 16 Reste, der im acyclischen Teil oder, vorzugsweise, im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbo-nyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocycl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthält,

20

R⁵ Wasserstoff, Halogen oder (C₁—C₄)Alkyl,

A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C₁—C₈)Alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Cycloalkenyl, Phenyl, Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, Amino, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkylamino, (C₁—C₄)Alkanoylamino, Benzoylamino, Nitro, Cyano, [(C₁—C₄)Alkyl]carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Di-[(C₁—C₄)alkyl]aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl und, im Fall cyclischer Reste, auch (C₁—C₄)Alkyl und (C₁—C₄)Haloalkyl substituiert ist,

25

(X)_n n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Formyl, Carboxy, Cyano, Thiocyanato, (C₁—C₄)Alkyl, Cyano-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alky-lamino, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino, Halo-(C₁—C₄)alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, Halo(C₁—C₄)alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylthio, Halo-(C₁—C₄)alkylthio, (C₂—C₆)Alkenyl, Halo-(C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, Halo-(C₂—C₆)Alkinyl, (C₁—C₄)Alkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkylamino-(C₁—C₄)alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, Heterocycl-(C₁—C₄)alkyl mit 3 bis 9 Ringgliedern, wobei die cyclischen Gruppen in den letztgenannten 3 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁—C₄)Alkyl, Halogen und Cyano substituiert sind, oder

30

Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, (C₁—C₄)Alkylamino-carbonyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Heterocycl-amino, Heterocycl-oxy, Heterocycl-thio oder einen der letztgenannten 16 Reste, der im acyclischen Teil oder im cyclischen Teil durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)Alkoxy, substituiert ist, wobei Heterocycl in den Resten jeweils 3 bis 9 Ringatome und 1 bis 3 Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S enthält, oder zwei benachbarte Reste X gemeinsam einen ankondensierten Cyclus mit 4 bis 6 Ringatomen, der carbocyclicisch ist oder Heteroringatome aus der Gruppe O, S und N enthält und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist, bedeuten.

45

4. Verbindung der Formel (I) und deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

50

R¹(C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Haloalkyl oder Benzyl,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₁—C₄)Alkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino-(C₁—C₄)alkyl oder Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl oder Phenoxy-carbonyl oder einen der letztgenannten drei Reste, der im Phenylteil bis zu dreifach durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy und (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl substituiert ist, oder

55

R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N und O ausgewählt ist und der Rest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl und Oxo substituiert ist,

60

R⁴ Wasserstoff, Amino, Formyl, (C₁—C₄)Alkyl, Di-[(C₁—C₄)alkyl]-amino, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₁—C₄)Dialkylamino-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Phenoxy-carbonyl, Phenylamino-carbonyl oder einen der letztgenannten fünf Reste, der im Phenylteil einfach bis dreifach durch Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy und (C₁—C₄)Alkoxy-carbonyl substituiert ist,

65

R⁵ Wasserstoff oder (C₁—C₄)Alkyl,

A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder (C₁—C₄)Alkyl,
5 (X)_n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, (C₁—C₄)Alkyl oder
(C₁—C₄)Alkoxy
bedeuten.

5. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ (C₁—C₄)Alkyl oder (C₁—C₄)Haloalkyl,

10 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Formyl oder (C₁—C₄)Alkyl oder

R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR²R³ einen heterocyclischen Rest mit 4 bis 6 Ringatomen und 1 bis 2 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom das gegebenenfalls weitere Heteroringatom aus der Gruppe N und O ausgewählt ist,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁—C₄)Alkyl,

15 R⁵ H oder (C₁—C₄)Alkyl,

A einen divalenten Rest der genannten Formel A¹, A² oder A³,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁—C₄)Alkyl,
(X)_n Substituenten X und dabei X jeweils unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, (C₁—C₄)Alkyl oder
(C₁—C₄)Alkoxy

20 bedeuten.

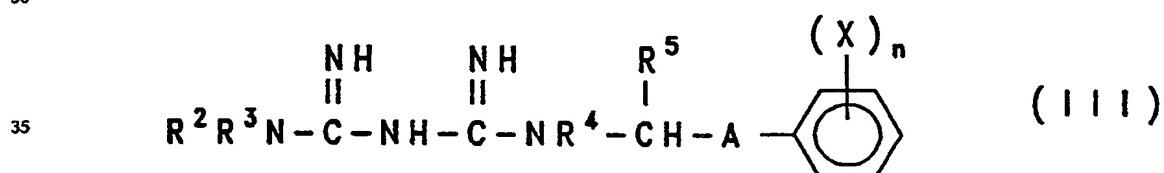
6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel (II),

25 R¹ — Fu (II)

worin Fu eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe Carbonsäureester, Carbonsäureorthoester, Carbonsäurechlorid, Carbonsäureamid, Carbonsäureanhydrid und Trichlormethyl bedeutet,
mit einem Biguanid der Formel (III) oder einem Säureadditionssalz hiervon

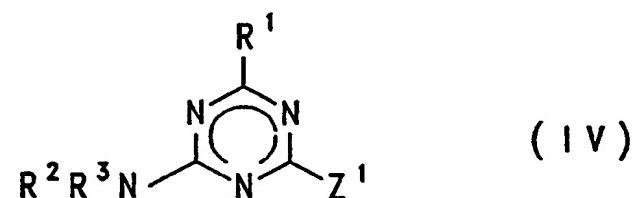
30



40

umgesetzt oder
b) eine Verbindung der Formel (IV),

45

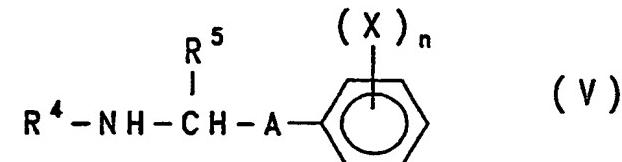


50

worin Z¹ einen austauschfähigen Rest oder eine Abgangsgruppe, z. B. Chlor, Trichlormethyl,
(C₁—C₄)Alkylsulfonyl und unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl-(C₁—C₄)alkylsulfonyl oder
(C₁—C₄)Alkylphenylsulfonyl, bedeutet, mit einem geeigneten Amin der Formel (V) oder einem Säure-additionssalz hiervon

55

60



65

umgesetzt,
wobei in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, A und X sowie n wie in Formel (I) definiert sind.

7. Herbizides oder pflanzenwachstumsregulierende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine

Verbindung der Formel (I) oder deren Salz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und im Pflanzenschutz übliche Formulierungshilfsmittel enthält.

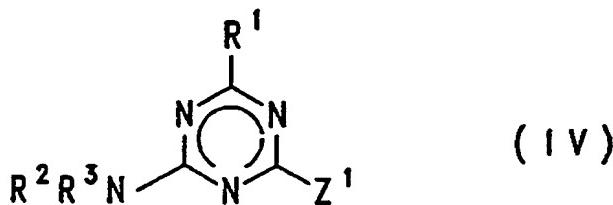
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen oder zur Wachstumsregulierung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder deren Salz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Herbizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren.

10. Verbindung der Formel (IV),

5

10



15

worin R¹, R², R³ und Z¹ wie in Formel (I) nach Anspruch 6 definiert sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USM10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.